

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02141568  
PUBLICATION DATE : 30-05-90

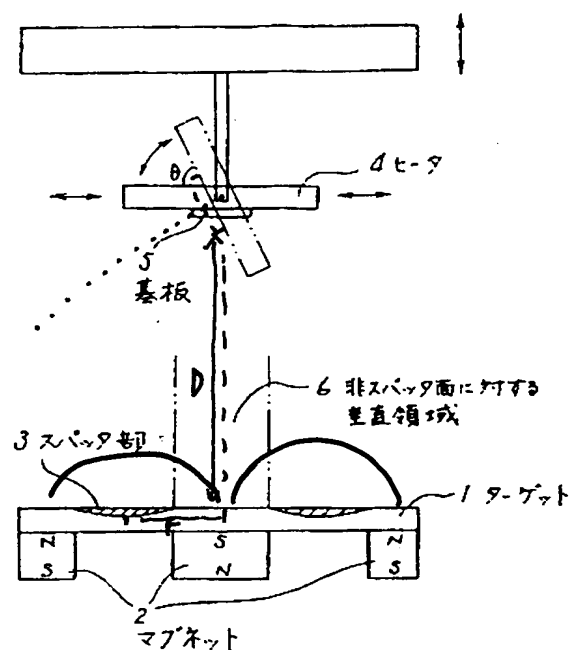
APPLICATION DATE : 21-11-88  
APPLICATION NUMBER : 63293925

APPLICANT : FUJI ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : KOE KAZUO;

INT.CL. : C23C 14/08 C01G 3/00 H01B 12/06  
H01B 13/00 H01L 39/24

TITLE : PRODUCTION OF THIN  
SUPERCONDUCTING FILM OF  
MULTIPLE OXIDE



ABSTRACT : PURPOSE: To produce the thin superconducting film having the same compsn. as the compsn. of a target by disposing a substrate for planar type magnetron sputtering at a specific angle with the target and within the perpendicular region of the non-sputtering surface.

CONSTITUTION: A sputtering part 3 of the target 1 disposed with magnets 2 on the rear surface is sputtered to produce the thin superconducting film of the Ln-M-Cu-O multiple oxide (Ln is at least one kind of rare earth elements among La, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y; M is at least one kind of alkaline earth metal elements among Ba, Sr and Ca) onto the substrate 5 mounted on a heater 4 disposed opposite to the target. The angle  $\theta$ (degree) formed by the substrate 5 and the target 1 surface in the above- mentioned planar type magnetron sputtering is specified to  $60 \leq \theta \leq 90^\circ$ . Further, the substrate 5 is disposed within the region 6 perpendicular to the non- sputtering surface of the target 1. The incidence of the high-energy particles to the substrate 5 and the resputtering of the thin film are prevented in this way and the thin superconducting film having the desired compsn. is obt'd.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-141568

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 23 C 14/08  
C 01 G 3/00  
H 01 B 12/06

識別記号

Z A A  
Z A A  
Z A A

庁内整理番号

8722-4K  
8216-4G  
8936-5G※

⑬ 公開 平成2年(1990)5月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 複合酸化物超電導薄膜の製造方法

⑰ 特 願 昭63-293925

⑱ 出 願 昭63(1988)11月21日

⑲ 発 明 者 室 井 道 人 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 発 明 者 鯉 沼 裕 司 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 発 明 者 松 井 俊 之 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 発 明 者 津 田 孝 一 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑳ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 複合酸化物超電導薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) プレーナ型マグネトロンスパッタリングを用いる希土類元素(Ln)-アルカリ土類金属元素(M)-銅(Cu)-酸素(O)系複合酸化物超電導薄膜の製造方法において、基板とターゲットの面がなす角度を $\theta$ (度)とすると、基板をターゲットの非スパッタ面に対する垂直領域内に設けるとともに、 $\theta$ の値を(1)式

$$60 \leq \theta \leq 90 \quad (1)$$

を満足する範囲に設定することを特徴とする複合酸化物超電導薄膜の製造方法。

(ここにおいてLnはLa, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yのうちの少なくとも1種類、MはBa, Sr, Caのうちの少なくとも1種類を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は複合酸化物超電導薄膜の製造方法に

係り、特に薄膜組成の再現性に優れた超電導薄膜の製法に関する。

〔従来の技術〕

1986年に、La-Ba-Cu-O系複合酸化物が従来の合金系の超電導体の臨界温度( $T_c$ )を大きく上回る $T_c$ を持つことが示されて以来、酸化物超電導材料の研究が活発に行われ、1987年2月には液体窒素温度を上回る $T_c$ を持つY-Ba-Cu-O系が発見されるに至った。

これまでに発見されている高い $T_c$ を持つ物質としては、Ln-M-Cu-O系複合酸化物超電導体(ただし、LnはLa, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yのうちの少なくとも1種類、MはBa, Sr, Caのうちの少なくとも1種類)が知られている。例えば、 $LnM_2Cu_3O_{7-x}$ ( $0 < x < 1$ )で表わされる組成を有する超電導体である。

超電導材料の応用分野は、エネルギー関係とエレクトロニクス関係に大別されるが、酸化物超電導材料を線材化するにはまだ問題点が多く、実用

化は薄膜を用いたエレクトロニクスデバイスが先行するものと思われる。

複合酸化物超電導材料の薄膜化の方法としては、真空蒸着、スパッタリング（単元ターゲット、多元ターゲット）、MBE、レーザービーム蒸着など多数試みられているが、これらの方法のうち単元ターゲットを用いるスパッタリングは、装置が簡単で安価、メンテナンスが容易、大面積化が容易、量産性に優れるといった特長をもち、研究段階でも用も広く用いられている。

スパッタリングによる超電導薄膜の作製法は、低い基板温度で成膜したアモルファス膜を900℃前後でアニールして結晶化する方法と、結晶化温度以上の基板温度（Y-Ba-Cu-Oの場合600℃前後）で成膜する方法に分けられるが、臨界電流密度（J<sub>c</sub>）、表面の平滑性の点で後者の方が優れている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら単一ターゲットを用いて高基板温度で成膜を行う際には、基板への高エネルギー粒

子の入射により形成された膜から原子が選択的に再スパッタされターゲットと膜の組成が変わるという問題点がある。（高エネルギー粒子としては、ターゲットから放出される二次電子および電界で加速された酸素イオンであるとされている。）このような組成ずれに対応するため、一般的には再スパッタされ易く、膜中に不足する元素をあらかじめ多くしたターゲットを用いることが行われているが、最適なターゲット組成を決定するには、ターゲット組成を変えながら成膜と組成分析を試行錯誤的に行う必要があるため手間がかかる。さらに最適組成のターゲットを用いた場合でも、ガス圧、基板温度等のスパッタ条件による膜の組成の変化が非常に大きく（最適スパッタ条件の範囲が狭い）そのため同じ組成の膜を再現性良く作製することが難しく、従って超電導特性の再現性も良くないという問題点があった。

この発明は上記の点に鑑みてなされその目的は再スパッタを防止するようにしてターゲットと同一組成の超電導薄膜を再現性良く製造する方法を

- 3 -

- 4 -

提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上述の目的はこの発明によればプレーナ型マグネトロンスパッタリングを用いる希土類元素（Ln）-アルカリ土類金属元素（M）-銅（Cu）-酸素（O）系複合酸化物超電導薄膜の製造方法において、基板およびターゲットの面がなす角度をθ（度）とするとき、基板をターゲットの非スパッタ面に対する垂直領域内に設けるとともに、θの値を(1)式

$$60 \leq \theta \leq 90 \quad (1)$$

を満足する範囲に設定することにより達成される。（ここにおいてLnはLa, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yのうちの少なくとも1種類、MはBa, Sr, Caのうちの少なくとも1種類を要する。）

〔作用〕

ターゲットからスパッタされた酸素は酸素イオンの形で陽極に向かって直進する。従ってターゲットの非スパッタ面に対して垂直領域内に基板を

設けかつ所定の角度で保持すると高エネルギー酸素イオンまたは電荷の中和された酸素原子の基板への入射を減らすことができる。またターゲットから放出される二次電子はマグネトロンスパッタ装置の磁場空間内に閉じこめられるので基板への入射は少なくできる。これに対し、Ln, M, Cuなどの金属元素は中性の原子状態でスパッタされるため、その濃度分布に方向性がない。

〔実施例〕

〔実施例1〕

次にこの発明の実施例を図面に基いて説明する。第1図はこの発明の実施例に係る複合酸化物超電導薄膜の製造に用いられるプレーナ型RFマグネトロンスパッタ装置の要部配置図である。基板5がヒータ4にとりつけられる。ヒータ4は基板5の位置およびターゲット面に対する角度(θ)を変化させることができる。ターゲット1は公知の方法で作製したY-Ba-Cu-O焼結体でその組成はY:Ba:Cu=1:2:3の化学量論組成比となっている。直径は6インチ（約150mm）、厚さ5mm

- 5 -

- 6 -

である。ターゲット 1 にはマグネット 2 がとりつけられる。マグネトロンスパッタでは電子が閉じこめられる磁場空間で多くのプラズマが発生するため、ターゲットの磁極にはさまれたリング状領域であるスパッタ部 3 が集中的にスパッタされる。このスパッタ部 3 は、ガス圧、パワー等のスパッタ条件により変化するが実施例に係る条件では内径 35 ~ 55 mm、外径 100 ~ 120 mm の同心円にはさまれたリング状部分がこれに相当する。基板 5 は角度  $\theta$  の如何にかかわらず非スパッタ面の垂直領域 6 内にその全体が収容される。ヒータ 4 は垂直領域 6 の外にはみ出てよい。

第 1 表に成膜の条件が示される。

第 1 表

ターゲット	Y-Ba-Cu-O 焼結体 15cm $\phi$ × 5mm <sup>1</sup> (Y:Ba:Cu=1:2:3)
基板	MgO(100)面(15mm × 15mm)
基板温度	室温 ~ 700℃
スパッタガス	Ar + O <sub>2</sub> (1:1)
ガス圧	0.5 ~ 10 Pa
パワー	300 W

- 7 -

することがわかる。620℃付近の基板温度でアズデポ、アニール後の  $T_c$  とともに最高となる。700℃付近まで基板温度を上げると  $T_c$  が低くなるのは、成膜中の基板温度が高いため酸素不足の膜が形成され、さらに表面が平滑なためアニールの過程でも酸素を吸収しにくいためであると思われる。アニール後に 80 K 以上の  $T_c$  を示した膜の  $J_c$  を測定したところいずれも  $2 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> (77 K) を越えており、最高は  $3.7 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> (77 K) であった。これはデバイスへの応用には十分な値である。

以上は  $\theta = 90^\circ$  の場合であるが  $\theta$  が  $60 \leq \theta < 90$  の範囲にあるときも  $\theta = 90^\circ$  のときと同様な特性が得られる。

(比較例)

第 2(b)図、第 2(c)図に示すように基板をターゲット面と対向させた場合は次のようになる。ここで第 2(b)図は基板 5 をターゲット 1 の非スパッタ面に対する垂直領域 6 の内部に設ける場合で第 2(c)図は基板 5 を垂直領域 6 の外部でスパッタ部 3

- 9 -

第 2(a)図のように基板 5 を配置し ( $\theta = 90^\circ$ )、第 1 表に示す範囲で基板温度とガス圧を変化させて得られた薄膜の組成と結晶構造を調べた。組成は  $\pm 2\%$  の精度で Y:Ba:Cu=1:2:3 であり、また基板温度とガス圧依存性も殆んどないことがわかった。結晶構造は基板温度が 400℃以下で非晶質であり、それ以上で結晶化が始まり、550℃以上では  $Y_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-x}$  で表わされるペロフスカイト三重構造の結晶 (以後これを (123) 構造と称する) が得られた。さらに 620℃以上においては完全に C 軸配向した (123) 構造の結晶が得られ表面は極めて平滑で走査型電子顕微鏡によっても粒界等は観察されなかった。臨界温度 ( $T_c$ )、臨界電流密度 ( $J_c$ ) の評価は四端子法で行われる。第 3 図に基板温度と  $T_c$  との関係が示される。曲線 7 は成膜したままの状態 (アズデポ) の特性であり、曲線 8 は得られた薄膜を 500℃で 5 h 酸素中でアニールしたときの特性である。500℃以上の基板温度で成膜するときにはアズデポあるいはアニールによって超電導を示

- 8 -

の真上に位置させた場合である。実験条件は第 1 表に従って成膜した。結果が第 4 図と第 5 図の組成比と基板温度との関係に示される。第 4 図は第 2(b)図に対応し、第 5 図は第 2(c)図に対応している。第 4 図の曲線 9 は薄膜の組成比 (Cu/Y)、曲線 10 は組成比 (Ba/Y)、曲線 11 は組成比 (Cu/Y)、曲線 12 は組成比 (Ba/Y) のそれぞれ基板温度依存性を示す。両図とも低い基板温度では比較的ターゲットの組成と近い組成の膜が得られているが、基板温度が高くなるにつれて Ba、Cu の割合が少なくなっていくことを示している。特に第 2(c)図のようにターゲットのスパッタ部 3 の真上に基板を配置した場合には、組成のずれが著しく、500℃以上の基板温度では透明な膜が得られた。

第 2(b)図の配置の場合には Y:Ba:Cu=1:2.6:6、第 2(c)図の配置の場合には Y:Ba:Cu=1:3.2:9 と Ba、Cu をあらかじめ増やしたターゲットを用い、基板温度を 650℃とすることにより (123) 構造を持つ膜が得られたが、組成の

- 10 -

基板温度。ガス圧依存性が大きい。再現性が悪く、第2(b)図の配置では±10%、第2(c)図の配置では±25%程度の組成のばらつきがあった。このためアニール後の超電導特性にもばらつきが大きく、 $T_c$ は60K～80Kの間であった。また組成が完全に合っていないため、アニール後にボイドや析出物などができる場合が多かった。

以上はガス圧10Paで成膜した場合の結果であるが、もっと低いガス圧では、ターゲットと薄膜の組成のずれはさらに大きくなった。

#### (実施例2)

$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の焼結体<sup>(5)</sup>もターゲットとし、第1表と同様な条件で成膜を行った。ガス圧は1Pa、基板温度は620℃とした。第2(a)図のように基板を配置して成膜し、550℃×5h、酸素中でアニールを行うことにより、 $T_c$ 84K、 $J_c$ 3.3×10<sup>6</sup>A/cm<sup>2</sup>(77K)と、ほぼY系と同様な特性が得られた。

次に、ターゲット面に対して基板を0°から90°の間で傾けて上と同じ条件で成膜を行い、組成、

- 11 -

系複合酸化物超電導薄膜の製造方法において、基板とターゲットの面がなす角度を $\theta$ (度)とするとき、基板をターゲットの非スパッタ面に対する垂直領域内に設けるとともに、 $\theta$ の値を(1)式

$$60 \leq \theta \leq 90 \quad (1)$$

の満足する範囲に設定する(ここにおいてLnはLa, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yのうちの少なくとも1種類、MはBa, Sr, Caのうちの少なくとも1種類を表す。)ので、ターゲットからスパッタされた酸素は酸素イオンの形でスパッタされたあと電場により陽極方向に加速されてターゲットの非スパッタ面に対する垂直領域内の酸素濃度は少なくなりその結果高エネルギー酸素イオンまたは電荷の中和された酸素原子の基板への入射を減らすことができる。ターゲットから放出される二次電子はマグネトロンスパッタ装置の磁場空間内に閉じこめられ二次電子の基板への入射が少なくなる。これに対しLn, M, Cuなどの金属元素は中性の原子状態でスパッタされるためその濃度分布に不均一性がなくタ

- 13 -

超電導特性を調べた。第6図は、組成比の $\theta$ 依存性を示す。曲線13は組成比(Cu/Ho)の、曲線14は組成比(Ba/Ho)の温度依存性である。Ba/Hoは50度以上、Cu/Hoは $\theta$ を60度以上にすると、それぞれ2, 3の値を示すようになり、60°以上傾けることによりターゲットとはほぼ同じ組成の膜が得られる。さらに60°以上の角度では再現性の点でも優れていることがわかる。60°以上傾けて成膜した膜はアニール後全て $T_c$ 80～85K、 $J_c$ 2×10<sup>6</sup>A/cm<sup>2</sup>(77K)以上の $T_c$ ,  $J_c$ を示した。

他の希土類、アルカリ土類金属から成る酸化物超電導体についても同様な効果が得られる。またここではRFマグネトロンスパッタ装置を用いたがDCマグネトロンスパッタ装置も使用可能である。

#### (発明の効果)

この発明によればプレーナ型マグネトロンスパッタリングを用いる希土類元素(Ln)-アルカリ土類金属元素(M)-銅(Cu)-酸素(O)

- 12 -

ターゲットの非スパッタ面に対する垂直領域内においても分布するのでこれらの元素を基板上にターゲットの組成と同一な状態で析出させることができる。このようにして基板上に形成された薄膜に対する酸素イオンや電子による選択的再スパッタをなくしターゲットと殆んど同じ組成の膜を再現性良く形成することができ良好な超電導特性を有するLn-M-Cu-O系薄膜を製造することが可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例に係るLn-M-Cu-O系薄膜の製造に用いられるプレーナ型RFマグネトロンスパッタ装置の要部配置図、第2図は基板とターゲットの相互の位置関係を示す配置図、第3図はこの発明の実施例に係る基板温度と得られた薄膜の臨界温度との関係を示す線図、第4図、第5図は従来の方法に係る基板温度と得られた薄膜の組成比との関係を示す線図、第6図はこの発明の他の実施例に係る角度( $\theta$ )と薄膜の組成比との関係を示す線図である。

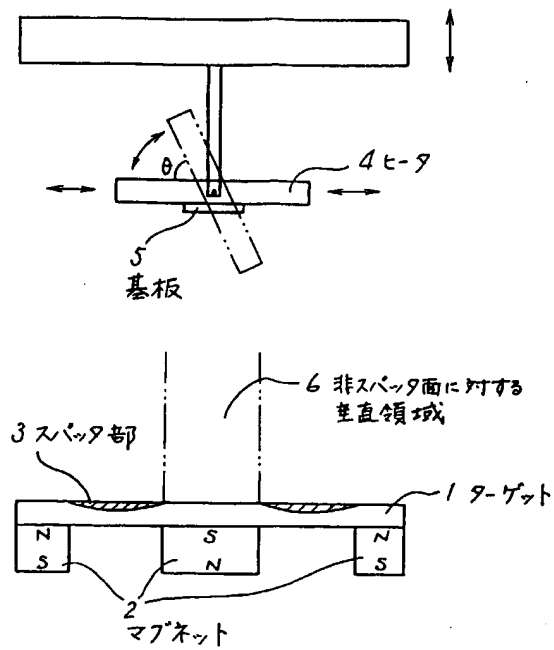
- 14 -

1…ターゲット、2…マグネット、3…~~スパッタ~~  
~~タ部~~  
~~スパッタ面に対する垂直領域~~、4…ヒーター、5…基板、6…非  
 スパッタ面に対する垂直領域。

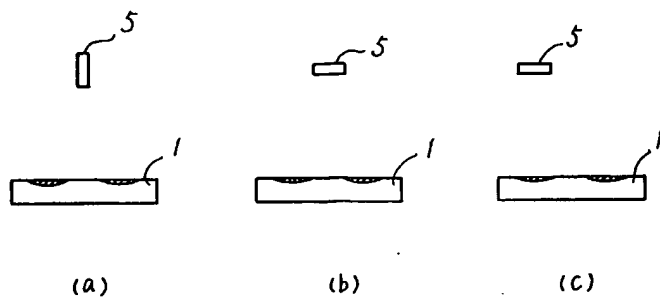
代理人弁護士 山口 巖



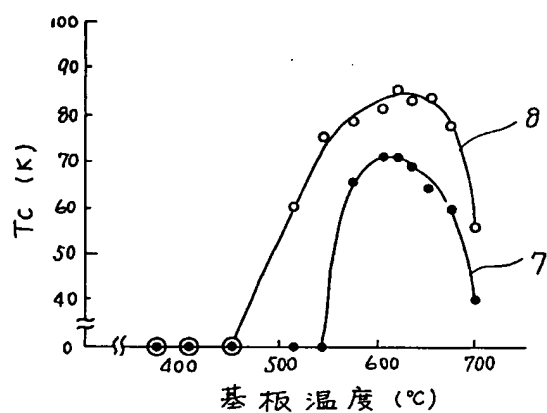
- 15 -



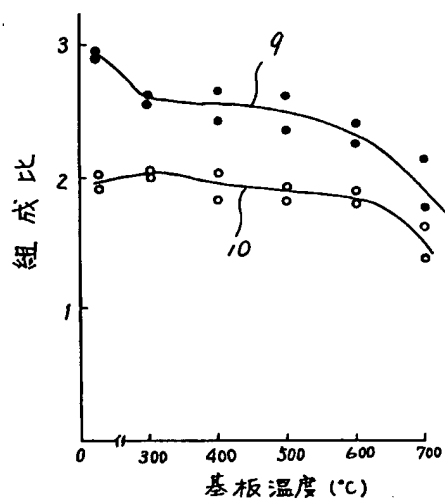
第 1 図



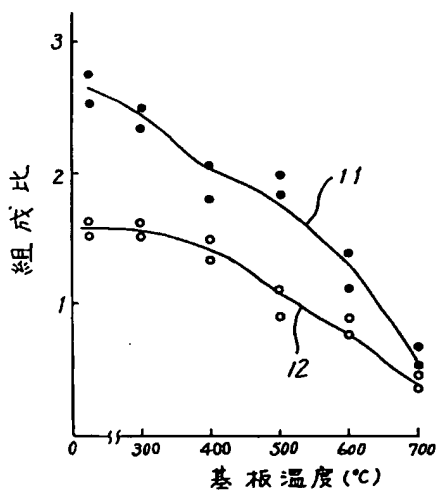
第 2 図



第 3 図

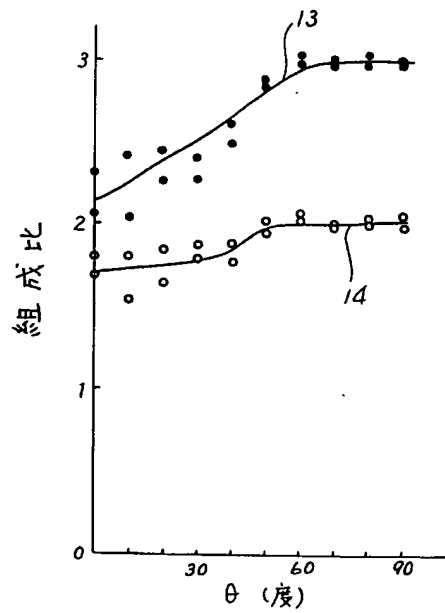


第 4 図



第 5 図





第 6 図

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 B 13/00  
H 01 L 39/24

識別記号

HCU Z  
ZAA B

庁内整理番号

7364-5G  
8728-5F

⑦発 明 者 向 江 和 郎 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内